

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060665

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C23C 24/08
C23D 5/00

(21)Application number : 08-223649

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1996

(72)Inventor : YAMAZAKI SEIJI
MAKITA KENSUKE
SUGAWARA SATOKO
KAI YASUAKI
KIYONO TAKASHI

(54) HYDROPHILIC COATING FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrophilic film durable in hydrophilicity and excellent in weatherability by applying a composite soln. contg. the sol of metal oxides including titania and a colloidal silica with the sol chained and forming a metal oxide film contg. calcined titania and silica.

SOLUTION: A composite soln. contg. the sol of metal oxides including titania and a colloidal silica with the sol chained is applied on a substrate. The coating soln. is then calcined at 300-850° C to provide a metal oxide film contg. titania and silica on the substrate. Consequently, the contaminant depositing on the surface is decomposed off by the photocatalysis of the titania in addition to the hydrophilicity of silica, and an extremely durable hydrophilic surface is obtained. Further, the scuffing resistance of especially the film surface is remarkably improved by adding the chained colloidal silica.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hydrophilic coat characterized by having the metallic-oxide film containing the titania and silica which applied to the substrate the compound solution containing the colloidal silica whose configuration of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol is a chain-like, and calcinated it.

[Claim 2] The hydrophilic coat according to claim 1 characterized by being the range whose content of a silica is 20 - 70 % of the weight.

[Claim 3] The hydrophilic coat according to claim 1 to 2 with which the path of the chain of colloidal silica is characterized by being 5-50nm and the range whose die length of a chain is 40-500nm.

[Claim 4] The hydrophilic coat according to claim 1 to 3 characterized by being the range whose thickness of a metallic oxide is 20-500nm.

[Claim 5] The hydrophilic coat characterized by having formed the metallic-oxide film as the 1st layer on the substrate, and forming the metallic-oxide film according to claim 1 to 4 as the 2nd layer on this 1st layer.

[Claim 6] The manufacture approach of the hydrophilic coat characterized by preparing the metallic-oxide film containing the titania and silica which are obtained by applying to a substrate the compound solution containing the colloidal silica whose configuration of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol is a chain-like, and subsequently calcinating the coating liquid at 300-850 degrees C on said substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the hydrophilic coat which can make the hydrophilic property maintain for a long time, and its manufacture approach about a hydrophilic coat and its manufacture approach by forming a hydrophilic coat in front faces, such as glass, a mirror, a metal, and plastics.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, inorganic glass etc. is widely used for goods, such as a windowpane, a mirror plane, and a spectacle lens, taking advantage of the property as a transparence base material.

[0003] However, if the goods using these transparence base material are used for the location or temperature of heat and high humidity, the large interface of a humidity difference, etc., they will produce dew condensation on the surface of goods, and they have the fault that originate in this and the front face of goods is tintured with cloudiness. A windowpane, a spectacle lens, a mirror, etc. have the serious problem of the front face of a product especially blooming cloudy also among transparence base materials, or being easy to attach a blemish. Therefore, the request about these amelioration is made from every direction, and the attempt which is going to give a hydrophilic property and endurance to various goods including a transparence base material until now is proposed variously.

[0004] As an approach of preventing the cloudiness on the front face of a base material, forming the coat of a hydrophilic property in front faces, such as glass, is performed. It is known for applying a surfactant to a front face as easiest means for many years that cloudiness can be prevented, and the attempt which raises the durability of the effectiveness by blending water-soluble polymers, such as polyacrylic acid and polyvinyl alcohol, with a surfactant is made (for example, JP,52-101680,A etc.). However, in such an approach, it is only giving a hydrophilic property temporarily, and continuous effectiveness cannot be expected.

[0005] On the other hand, the method of obtaining the hydrophilic thin film excellent in the hydrophilic property is proposed by JP,55-154351,A by forming in a glass base material front face the thin film which contains any one or more sorts and a phosphorylation object among a molybdc-acid ghost and a tungstic-acid ghost by the physical vapor deposition, chemical vacuum deposition, etc. Moreover, it is P2 O5 to the glass which contains P2 O in JP,54-105120,A. The approach of giving a hydrophilic property is proposed by contacting a liquid or a steam. Furthermore, the approach of forming in JP,53-58492,A the hydrophilic film which was excellent in adhesion by applying the constituent containing a sulfonic acid type amphoteric surface active agent and mineral salt, or acetate to a base material using a lower alcohol solution is proposed. However, there was a fault that it was inferior to the long-term durability of hydrophilic ability also in these approaches.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, in the Prior art, the hydrophilic coat with which are satisfied of the hydrophilic property which has durability, and weatherability was not able to be obtained. Therefore, this invention is made in order to cancel the fault of such a conventional technique, and it aims at offering the hydrophilic coat excellent in a hydrophilic property or weatherability, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It was attained by the hydrophilic coat characterized by the above-mentioned purpose of this invention having the metallic-oxide film containing the titania and silica which applied to the substrate the compound solution containing the colloidal silica whose configuration of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol is a chain-like, and calcinated it, and its manufacture approach. Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0008] In this invention, a very long lasting hydrophilic front face can be obtained by considering as an above-mentioned configuration by giving the decomposition removal ability of the dirt adhering to a front face with the photocatalyst activity which a titania has in addition to the hydrophilic property which the metallic-oxide film containing a silica has. Moreover, although a globular form thing is usually used, when colloidal silica added a chain-like thing as colloidal silica in this invention, the effectiveness of improving remarkably the sex with a blemish-proof on the front face of the film especially was also acquired.

[0009] It can be used, choosing suitably from well-known substrates as a substrate used in this invention, for example, ingredients, such as a metal, glass, inorganic, and organic resin, are mentioned. An anatase mold is the most desirable, although the titania may be amorphous or you may be the crystal of an anatase mold or a rutile mold.

[0010] Specifically as metallic oxides other than a titania contained in the hydrophilic coat of this invention, at least one sort chosen from the group which consists of titanic-acid iron, ferrous oxide, the bismuth oxide, molybdenum oxide, nickel oxide, tungstic oxide, a silica, an alumina, an oxidization yttrium, tin oxide, manganese oxide, a zinc oxide, cobalt oxide, oxidization copper, the silver oxide, a vanadium oxide, chromic oxide, a zirconium dioxide, etc. is mentioned.

[0011] This hydrophilic coat can apply on a substrate the sol solution containing the colloidal silica whose configurations of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol are chains-like, and can manufacture it by preparing on a substrate the metallic-oxide film containing the titania and silica which are obtained by subsequently calcinating that coating liquid at 300-850 degrees C.

[0012] A metallic-oxide sol is producible from a metal alkoxide. a titanium [sol / titania] alkoxide, such as titanium tetraisopropoxide and tetra-ethoxy titanium, -- hydrolysis -- dehydration condensation can be carried out and it can also obtain. On the occasion of this reaction, in order to control reactivity, a ligand may be used.

[0013] Moreover, halogenides, the condensates of those, etc., such as a metaled sulfate, a nitrate, a carbonate, acetate, a

stearate and a chloride, and a bromide, may be added in the sol solution produced from the metal alkoxide. What is marketed can also be used as a metallic oxide. Specifically as a silica sol, Soe Per Serra (Daihachi chemical-industry place trade name), Serra Mika (Japanese plate lab trade name), HAS (trade name by COL coat incorporated company), ATORON SiN-500 (trade name by Nippon Soda Co., Ltd.), CGS-DI-0600 (trade name by Chisso Corp.), etc. can be used. Moreover, TA-10, TA-15 (trade name by Nissan Chemical Industries, Ltd.), Titania sols, such as ATORON TiN-500 (trade name by Nippon Soda Co., Ltd.), Zirconia sols, such as NZS-30A, NZS-30B (trade name by Nissan Chemical Industries, Ltd.) and AZS-A, AZS-NB, and AZS-B (trade name by Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Alumina sols, such as alumina sol -100, alumina sol -200, alumina sol -520 (trade name by Nissan Chemical Industries, Ltd.), and KATAROIDO-AS-3 (catalyst formation trade name by industrial incorporated company), etc. can be used.

[0014]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] Especially this invention relates to the hydrophilic coat which can make the hydrophilic property maintain for a long time, and its manufacture approach about a hydrophilic coat and its manufacture approach by forming a hydrophilic coat in front faces, such as glass, a mirror, a metal, and plastics.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

.....
PRIOR ART

[Description of the Prior Art] From the former, inorganic glass etc. is widely used for goods, such as a windowpane, a mirror plane, and a spectacle lens, taking advantage of the property as a transparence base material.

[0003] However, if the goods using these transparence base material are used for the location or temperature of heat and high humidity, the large interface of a humidity difference, etc., they will produce dew condensation on the surface of goods, and they have the fault that originate in this and the front face of goods is tintured with cloudiness. A windowpane, a spectacle lens, a mirror, etc. have the serious problem of the front face of a product especially blooming cloudy also among transparence base materials, or being easy to attach a blemish. Therefore, the request about these amelioration is made from every direction, and the attempt which is going to give a hydrophilic property and endurance to various goods including a transparence base material until now is proposed variously.

[0004] As an approach of preventing the cloudiness on the front face of a base material, forming the coat of a hydrophilic property in front faces, such as glass, is performed. It is known for applying a surfactant to a front face as easiest means for many years that cloudiness can be prevented, and the attempt which raises the durability of the effectiveness by blending water-soluble polymers, such as polyacrylic acid and polyvinyl alcohol, with a surfactant is made (for example, JP,52-101680,A etc.). However, in such an approach, it is only giving a hydrophilic property temporarily, and continuous effectiveness cannot be expected.

[0005] On the other hand, the method of obtaining the hydrophilic thin film excellent in the hydrophilic property is proposed by JP,55-154351,A by forming in a glass base material front face the thin film which contains any one or more sorts and a phosphorylation object among a molybdic-acid ghost and a tungstic-acid ghost by the physical vapor deposition, chemical vacuum deposition, etc. Moreover, it is P2 O5 to the glass which contains P2 O in JP,54-105120,A. The approach of giving a hydrophilic property is proposed by contacting a liquid or a steam. Furthermore, the approach of forming in JP,53-58492,A the hydrophilic film which was excellent in adhesion by applying the constituent containing a sulfonic acid type amphoteric surface active agent and mineral salt, or acetate to a base material using a lower alcohol solution is proposed. However, there was a fault that it was inferior to the long-term durability of hydrophilic ability also in these approaches.

.....
[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

.....

EFFECT OF THE INVENTION

.....

[Effect of the Invention] The hydrophilic coat of this invention has stain-resistant effectiveness by the photocatalyst function while excelling in a hydrophilic property, and maintaining the hydrophilic effectiveness upwards for a long time and it being excellent in abrasion resistance. Moreover, in this invention, the sex with a blemish-proof on the front face of the film can be remarkably raised by adding a chain-like thing as colloidal silica.

.....

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, in the Prior art, the hydrophilic coat with which are satisfied of the hydrophilic property which has durability, and weatherability was not able to be obtained. Therefore, this invention is made in order to cancel the fault of such a conventional technique, and it aims at offering the hydrophilic coat excellent in a hydrophilic property or weatherability, and its manufacture approach.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] It was attained by the hydrophilic coat characterized by the above-mentioned purpose of this invention having the metallic-oxide film containing the titania and silica which applied to the substrate the compound solution containing the colloidal silica whose configuration of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol is a chain-like, and calcinated it, and its manufacture approach. Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0008] In this invention, a very long lasting hydrophilic front face can be obtained by considering as an above-mentioned configuration by giving the decomposition removal ability of the dirt adhering to a front face with the photocatalyst activity which a titania has in addition to the hydrophilic property which the metallic-oxide film containing a silica has. Moreover, although a globular form thing is usually used, when colloidal silica added a chain-like thing as colloidal silica in this invention, the effectiveness of improving remarkably the sex with a blemish-proof on the front face of the film especially was also acquired.

[0009] It can be used, choosing suitably from well-known substrates as a substrate used in this invention, for example, ingredients, such as a metal, glass, inorganic, and organic resin, are mentioned. An anatase mold is the most desirable, although the titania may be amorphous or you may be the crystal of an anatase mold or a rutile mold.

[0010] Specifically as metallic oxides other than a titania contained in the hydrophilic coat of this invention, at least one sort chosen from the group which consists of titanic-acid iron, ferrous oxide, the bisumuth oxide, molybdenum oxide, nickel oxide, tungstic oxide, a silica, an alumina, an oxidization yttrium, tin oxide, manganese oxide, a zinc oxide, cobalt oxide, oxidization copper, the silver oxide, a vanadium oxide, chromic oxide, a zirconium dioxide, etc. is mentioned.

[0011] This hydrophilic coat can apply on a substrate the sol solution containing the colloidal silica whose configurations of the metallic-oxide sol containing a titania and a sol are chains-like, and can manufacture it by preparing on a substrate the metallic-oxide film containing the titania and silica which are obtained by subsequently calcinating that coating liquid at 300-850 degrees C.

[0012] A metallic-oxide sol is producible from a metal alkoxide. a titanium [sol / titania] alkoxide, such as titanium tetraisopropoxide and tetra-ethoxy titanium, — hydrolysis — dehydration condensation can be carried out and it can also obtain. On the occasion of this reaction, in order to control reactivity, a ligand may be used.

[0013] Moreover, halogenides, the condensates of those, etc., such as a metaled sulfate, a nitrate, a carbonate, acetate, a stearate and a chloride, and a bromide, may be added in the sol solution produced from the metal alkoxide. What is marketed can also be used as a metallic oxide.

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this although an example explains this invention to a detail further.

[0024] The waterdrop contact angle on the front face of the film performed evaluation of the engine performance. When the relation between a contact angle and a hydrophilic property was checked and the waterdrop contact angle was 15 degrees or less, there was fog resistance without blooming cloudy even if it blows a breath.

[0025] It reached example 1-3 and sequential washing of 1-2 magnitude 100mmx100mm and the clear float glass substrate with a thickness of 1.9mm was comparatively carried out by neutral detergent, water, and ethanol, and it dried and considered as the substrate for coats. As an alkoxide of titanium, titanium tetraisopropoxide was dissolved so that it might become ethanol with 0.5 mol/L, and in addition, one mol flowed back the 2-methyl -2 and 4 pentanediol for 1 hour to alkoxide 1mol in this solution. After adjusting so that it may cool to a room temperature, a nitric acid may be added in this and it may become acidity, equimolecular amount dropping of the water was carried out with the alkoxide, reflux of 1 hour was performed, and the titania sol was obtained.

[0026] ST-OUP (trade name by Nissan Chemical Industries, Ltd.) was mixed with the titania sol solution obtained as mentioned above as chain-like colloidal silica, it diluted with water and 1:1 (weight ratio) solutions of ethanol, and the spreading solution was obtained so that solid content concentration might become 3%. What made the addition of colloidal silica 10 % of the weight, 20 % of the weight, 50 % of the weight, 70 % of the weight, and 80 % of the weight was created, respectively, and it considered as the example 1 of a comparison, the example 1, the example 2, the example 3, and the example 2 of a comparison, respectively.

[0027] The above-mentioned spreading solution was coated with the conditions of 1000rpm, and was calcinated for 30 minutes at 500 degrees C after the air dried with the spin coating method to the substrate for coats. The obtained coat was the transparent thing of 10nm of thickness. The contact angle on the obtained front face of a coat, the contact angle after leaving it in a 24-hour black box, the contact angle at the time of making DOP (dioctyl SUTARETO) of a plasticizer adhere further, and 0.5 mW/cm² The contact angle after irradiating ultraviolet rays for 1 hour is shown in Table 1. As shown in Table 1, at 10 % of the weight, the contact angle augend after black box neglect has the large addition of colloidal silica, and maintenance nature is bad. Moreover, a contact angle once it was polluted with 80 % of the weight does not fall, but it turns out that the resolvability ability of dirt is bad.

[0028]

[Table 1]

	ST-OUP 添加量	接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 0.5mW/cm ² 1時間照射後
比較例 1	10重量%	5 °	22 °	27 °	6 °
実施例 1	20重量%	4.5 °	15 °	28 °	7 °
実施例 2	50重量%	3.5 °	13 °	25 °	9 °
実施例 3	70重量%	4 °	9 °	25 °	13 °
比較例 2	80重量%	4 °	7 °	26 °	28 °

[0029] The spin coat of examples 4-7 and the coating liquid which made the addition of colloidal silica 50 % of the weight completely like the example 2 was carried out comparatively similarly, using quartz glass as three to 4 substrate. What calcinated burning temperature for 30 minutes, respectively as 200 degrees C, 350 degrees C, 500 degrees C, 700 degrees C, 800 degrees C, and 900 degrees C, and was obtained was made into the example 3 of a comparison, an example 4, the example 5, the example 6, the example 7, and the example 4 of a comparison, respectively.

[0030] The contact angle on the obtained front face of a coat, the contact angle after leaving it in a 24-hour black box, the contact angle at the time of making DOP adhere further, and 0.5 mW/cm² The contact angle after irradiating ultraviolet rays for 1 hour is shown in Table 2. As shown in Table 2, what was calcinated at 200 degrees C has a low hydrophilic property, and it turns out that what was insufficient also for the catalyst engine performance and was calcinated at 900 degrees C has the bad catalyst engine performance.

[0031]

[Table 2]

	焼成温度	接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 0.5mW/cm ² 1時間照射後
比較例 3	200 °C	12 °	45 °	60 °	62 °
実施例 4	350 °C	7 °	14 °	26 °	18 °
実施例 5	500 °C	3.5 °	13 °	25 °	9 °
実施例 6	700 °C	4 °	9 °	30 °	8 °
実施例 7	800 °C	4.5 °	8.5 °	29 °	11 °
比較例 4	900 °C	3 °	8.5 °	29 °	35 °

[0032]

(A)-(5)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 6 0 6 6 5

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 3 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C23C 24/08			C23C 24/08	C
C23D 5/00			C23D 5/00	J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 2 3 6 4 9

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 8 月 2 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 2 0 0

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 9 9 7

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大口町 1 5 1 0 番地 セント

ラル硝子株式会社内

(72) 発明者 牧田 研介

三重県松阪市大口町 1 5 1 0 番地 セント

ラル硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性被膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス、ミラー、金属、プラスチック等の表面に親水性被膜を形成することにより、その親水性を長く持続させることのできる親水性被膜およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 チタニアを含む金属酸化物ゾルおよびゾルの形状が鎖状であるコロイダルシリカを含む複合溶液を基板に塗布し、焼成したチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を有することを特徴とする親水性被膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタニアを含む金属酸化物ゾルおよびゾルの形状が鎖状であるコロイダルシリカを含む複合溶液を基板に塗布し、焼成したチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を有することを特徴とする親水性被膜。

【請求項 2】 シリカの含有量が 2 0 ~ 7 0 重量 % の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜。

【請求項 3】 コロイダルシリカの鎖の径が 5 ~ 5 0 n m、および鎖の長さが 4 0 ~ 5 0 0 n m の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の親水性被膜。

【請求項 4】 金属酸化物の膜厚が 2 0 ~ 5 0 0 n m の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載の親水性被膜。

【請求項 5】 基板上に第 1 層として金属酸化物膜を形成し、該第 1 層上に第 2 層として請求項 1 乃至 4 記載の金属酸化物膜を形成したことを特徴とする親水性被膜。

【請求項 6】 チタニアを含む金属酸化物ゾルおよびゾルの形状が鎖状であるコロイダルシリカを含む複合溶液を基板に塗布し、次いでその塗布液を 3 0 0 ~ 8 5 0 ℃ で焼成することにより得られるチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を前記基板上に設けることを特徴とする親水性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、親水性被膜およびその製造方法に関し、特にガラス、ミラー、金属、プラスチック等の表面に親水性被膜を形成することにより、その親水性を長く持続させることのできる親水性被膜およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来から、無機ガラス等は透明基材としての性質を活かして、例えば窓ガラス、鏡面、眼鏡レンズなどの物品に広く利用されている。

【 0 0 0 3 】 しかしながら、これら透明基材を用いた物品は、高温多湿の場所または温度や湿度差の大きい境界面などに使用すると物品の表面に結露を生じ、これに起因して物品の表面が曇りを帯びるという欠点を有する。特に透明基材のうちでも、窓ガラス、眼鏡レンズ、鏡などは、製品の表面が曇ったり、あるいは傷がつきやすいという重大な問題がある。従って各方面からこれらの改良に関する要望がなされており、これまでに透明基材をはじめとする各種物品に対して親水性や耐久性を付与しようとする試みが種々提案されている。

【 0 0 0 4 】 基材表面の曇りを防止する方法としては、ガラス等の表面に親水性の被膜を形成することが行われている。最も簡単な手段としては、界面活性剤を表面に塗布することで曇りを防ぐことができることが古くから知られており、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーを配合することでその効果の持続性を上げる試みがなされている（例えば、

特開昭 5 2 - 1 0 1 6 8 0 号公報等）。しかしながら、このような方法においては一時的に親水性を付与するのみであり連続的な効果を期待することはできない。

【 0 0 0 5 】 一方、特開昭 5 5 - 1 5 4 3 5 1 号公報には、ガラス基材表面に、モリブデン酸化物とタングステン酸化物とのうちいずれか一種以上とリン酸化物とを含む薄膜を物理蒸着や化学蒸着等で形成することにより親水性に優れた親水性薄膜を得る方法が提案されている。また、特開昭 5 4 - 1 0 5 1 2 0 号公報には、P、O を含むガラスに、P、O、の液体または蒸気を接触させることにより親水性を付与する方法が提案されている。さらに、特開昭 5 3 - 5 8 4 9 2 号公報には、スルホン酸型両性界面活性剤および無機塩あるいは酢酸塩を含む組成物を低級アルコール溶液を用いて基材に塗布することにより密着性に優れた親水膜を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法においても親水性の長期持続性に劣るという欠点があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】 以上説明したように、従来の技術においては、持続性を有する親水性や耐候性を満足する親水性被膜を得ることはできなかった。従って本発明は、このような従来技術の欠点を解消するためになされたものであり、親水性や耐候性に優れた親水性被膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記の目的は、チタニアを含む金属酸化物ゾルおよびゾルの形状が鎖状であるコロイダルシリカを含む複合溶液を基板に塗布し、焼成したチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を有することを特徴とする親水性被膜およびその製造方法により達成された。以下、本発明について更に詳細に説明する。

【 0 0 0 8 】 本発明においては、上述の構成とすることにより、シリカを含む金属酸化物膜が有する親水性に加えて、チタニアが有する光触媒活性によって、表面に付着する汚れの分解除去能を付与することにより、極めて長寿命の親水表面を得ることができる。また、コロイダルシリカは、通常球形のものが用いられるが、本発明ではコロイダルシリカとして鎖状のものを添加することによって、特に膜表面の耐傷付き性を著しく向上するという効果も得られた。

【 0 0 0 9 】 本発明において使用する基板としては、公知の基板の中から適宜選択して使用することができ、例えば金属、ガラス、無機、有機樹脂等の材料が挙げられる。チタニアはアモルファスであってもアナターゼ型やルチル型の結晶であっても良いが、アナターゼ型が最も好ましい。

【 0 0 1 0 】 本発明の親水性被膜に含まれる、チタニア以外の金属酸化物としては、具体的には、例えばチタン酸鉄、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化モリブデン、酸化ニ

ッケル、酸化タングステン、シリカ、アルミナ、酸化イットリウム、酸化錫、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化銅、酸化銀、酸化バナジウム、酸化クロムおよび酸化ジルコニウム等から成る群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

【0011】この親水性被膜は、チタニアを含む金属酸化物ゾルとゾルの形状が鎖状であるコロイダルシリカを含むゾル溶液を基板上に塗布し、次いでその塗布液を 300～850℃で焼成することにより得られるチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を基板上に設けることにより製造することができる。

【0012】金属酸化物ゾルは、金属アルコキシドから作製することができる。チタニアゾルは、例えばチタネトライソプロポキシドやテトラエトキシチタンなどのようなチタンアルコキシドを加水分解や脱水縮合して得ることもできる。この反応に際しては、反応性を制御するために配位子を用いてもよい。

【0013】また、金属アルコキシドから作製したゾル溶液に、金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、また塩化物や臭化物などのハロゲン化物やその縮合物などを添加してもよい。金属酸化物としては、市販されているものを用いることもできる。具体的には、例えばシリカゾルとしてはスーパーセラ（大八化学工業所製の商品名）、セラミカ（日板研究所製の商品名）、HAS（コルコート株式会社製の商品名）、アトロン SiN-500（日本曹達株式会社製の商品名）、CGS-DI-0600（チッソ株式会社製の商品名）などを利用することができる。また、TA-10、TA-15（日産化学工業株式会社製の商品名）、アトロン TiN-500（日本曹達株式会社製の商品名）などのチタニアゾル、NZS-30A、NZS-30B（日産化学工業株式会社製の商品名）や AZS-A、AZS-NB、AZS-B（日本触媒化学工業株式会社製の商品名）などのジルコニアゾル、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520（日産化学工業株式会社製の商品名）、カタロイド AS-3（触媒化成工業株式会社製の商品名）などのアルミナゾルなども用いることができる。

【0014】鎖状のコロイダルシリカとしては、鎖の径が 50 nm 以下、鎖の長さが 40～500 nm の範囲にあるものが好ましい。鎖の長さが 40 nm 未満になると、シリカが球状に近くなるため膜質向上効果が小さくなり、逆に鎖の径が 50 nm および鎖の長さが 500 nm を超えると、形成された膜に濁りが生じ透明膜が得られにくい。

【0015】この鎖状のコロイダルシリカの具体例としては、例えば ST-UP や ST-OUP（日産化学工業株式会社製の商品名）などを挙げるることができる。鎖状コロイダルシリカの含有量は 20～70 重量%の範囲であることが好ましい。鎖状コロイダルシリカの含有量が

20 重量%未満になると、親水化および膜硬度を向上させる効果が不足し、70 重量%を超えるとチタニアの含有率が減少し過ぎて光触媒性能が不足する。

【0016】上記ゾル溶液は、必要に応じて水や有機溶媒などで希釈して用いることができる。使用する有機溶媒としては、金属酸化物とアルカリ金属化合物とを溶解するものであれば何でもよく、例えば、メタノール、エタノールおよびプロピルアルコール等の 1 級アルコール、イソプロピルアルコール等の 2 級アルコール、ターシャルブタノール等の 3 級アルコール、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素等の一般的な溶媒が挙げられ、これらを単独でまたは混合して用いることができる。

【0017】基板上に上記のゾル溶液を塗布する方法としては、公知の塗布手段の中から適宜選択して使用することができ、例えば浸漬引き上げ法（ディッピング法）、スプレー法、フローコート法、スピンコート法などを挙げるることができる。塗布風乾した後に 300～850℃で焼成することによって親水性被膜が得られる。焼成温度が 300℃より低いと、膜硬度が不足し、逆に 850℃より高いとチタニアがルチル型に相転移しやすく充分な防汚性が得られなくなる。

【0018】この親水性被膜の膜厚は 20～500 nm の範囲であることが好ましい。膜厚が 20 nm 未満になると親水性能が不足し、逆に 500 nm を超えると焼成時クラックなどが発生しやすく、透明な膜が得られにくくなる。

【0019】本発明においては、基板上に第 1 層として金属酸化物膜を形成し、その第 1 層上に第 2 層として該親水性被膜を形成した 2 層構成とすることもできる。第 1 層の金属酸化物としては、例えばシリカなどを用いることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】一般的にアナターゼ構造を含むチタニア膜は、表面に付着した汚れを光触媒反応により分解するので、あるレベル以上の紫外線の照射下では親水性表面が保たれる。しかし、紫外線量があるレベル以下の場合や紫外線が照射されていない場合には、付着した汚れが分解されないため親水性が徐々に失われる。シリカのような親水性化合物を添加すると汚れが付着しても親水性が保たれやすく、紫外線がない状態が長時間続いた場合であっても親水維持性を向上させることができる。また、このとき添加するシリカとしては鎖状のコロイドを用いることによって、膜硬度や耐摩耗性を向上させることができると共に、チタニアの結晶性の低下を防止することができる。

【0021】チタニアの光触媒特性によって汚れを分解するための光源としては、400 nm 以下の紫外線を含

むものが良く、例えば太陽光、水銀等、蛍光灯、ハロゲンランプ、ショートアークセキノン光、レーザー光等が挙げられる。本発明では、親水性被膜を形成した部分に直接光が照射されるように光源を設けてもよいが、通常は特別に光源を要せず、例えば室内の蛍光灯や太陽などの自然光によって十分に性能を得ることができる。

【0022】以上説明したように本発明によれば、チタニアを含む金属酸化物と鎖状のシリカコロイドとを含有する複合溶液を基板に塗布し、焼成したチタニアおよびシリカを含む金属酸化物膜を基板上に形成することによ

って、極めて長寿命の親水性被膜を得ることができる。

【0023】
【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0024】性能の評価は膜表面の水滴接触角によって行った。接触角と親水性との関係を確認したところ、水滴接触角が 15° 以下であれば、息を吹きかけても曇らずに防曇性があつた。

【0025】実施例1～3および比較的1～2
大きさ $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 、厚さ 1.9mm のクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥して被膜用基板とした。チタンのアルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシドをエタノールに 0.5mol/L となるように溶解し、この溶液に2-メチル-2,4-ペンタンジオールをアルコキシド 1mol に対して 1mol 加えて1時間還流した。室温ま

で冷却し、この中に硝酸を添加し酸性になるよう調整した後、水をアルコキシドと等モル量滴下し、1時間の還流を行ない、チタニアゾルを得た。

【0026】上述のようにして得られたチタニアゾル溶液と鎖状コロイダルシリカとしてST-OUP（日産化学工業株式会社製の商品名）とを混合し、固形分濃度が3%となるように水とエタノールの1:1（重量比）溶液で希釈し塗布溶液を得た。コロイダルシリカの添加量を10重量%、20重量%、50重量%、70重量%、80重量%としたものをそれぞれ作成し、それぞれ比較例1、実施例1、実施例2、実施例3、比較例2とした。

【0027】被膜用基板に上記塗布溶液をスピンコーティング法により、 1000rpm の条件でコーティングし、風乾後 500°C で30分間焼成した。得られた被膜は膜厚 10nm の透明なものであつた。得られた被膜表面の接触角、24時間暗箱中に放置した後の接触角、さらに可塑剤のDOP（ジオクチルステレート）を付着させた時の接触角、および $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を1時間照射した後の接触角を表1に示す。表1に示すように、コロイダルシリカの添加量が10重量%では暗箱放置後の接触角増加量が大きく、維持性が悪い。また80重量%では一旦汚染された後の接触角が低下せず、汚れの分解性能が悪いことがわかる。

【0028】

【表1】

	ST-OUP 添加量	接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 1時間照射後
比較例1	10重量%	5°	22°	27°	6°
実施例1	20重量%	4.5°	15°	28°	7°
実施例2	50重量%	3.5°	13°	25°	9°
実施例3	70重量%	4°	9°	25°	13°
比較例2	80重量%	4°	7°	26°	28°

【0029】実施例4～7および比較的3～4
基板として石英ガラスを用い、実施例2と全く同様にコロイダルシリカの添加量を50重量%とした塗布液を同様にスピンコートした。焼成温度を 200°C 、 350°C 、 500°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C としてそれぞれ30分間焼成して得られたものをそれぞれ比較例3、実施例4、実施例5、実施例6、実施例7、比較例4とした。

【0030】得られた被膜表面の接触角、24時間暗箱

中に放置した後の接触角、さらにDOPを付着させた時の接触角、および $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を1時間照射した後の接触角を表2に示す。表2に示すように、 200°C で焼成したものは親水性が低く触媒性能も不足し、 900°C で焼成したものは触媒性能が悪いことがわかる。

【0031】

【表2】

7

8

	焼成温度	接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 0.5mW/cm ² 1時間照射後
比較例 3	200 °C	12 °	45 °	60 °	62 °
実施例 4	350 °C	7 °	14 °	26 °	18 °
実施例 5	500 °C	3.5 °	13 °	25 °	9 °
実施例 6	700 °C	4 °	9 °	30 °	8 °
実施例 7	800 °C	4.5 °	8.5 °	29 °	11 °
比較例 4	900 °C	3 °	8.5 °	29 °	35 °

【 0 0 3 2 】 実施例 8 ～ 1 0 および比較例 5

基板上にシリカゾルとしてアトロン N-S i 5 0 0 (日本曹達株式会社製の商品名) をスピンコーティングし、600 °C で 3 0 分間焼成し、膜厚が 5 0 n m、1 0 0 n m、2 0 0 n m、4 0 0 n m の第 1 層を形成した。この第 1 層上に実施例 2 と全く同様にコロイダルシリカを 5 0 重量%としたものを用いて実施例 1 と全く同様にして

被膜を形成した。

【 0 0 3 3 】 得られた被膜表面の接触角、2 4 時間暗箱中に放置した後の接触角、さらに D O P を付着させた時の接触角、および 0. 5 m W / c m² の紫外線を 1 時間照射した後の接触角を表 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

	第 1 層 膜厚	接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 0.5mW/cm ² 1時間照射後
実施例 8	50 n m	5 °	12 °	25 °	6 °
実施例 9	100 n m	4 °	10 °	28 °	4.5 °
実施例 10	200 n m	4.5 °	14 °	28 °	4 °
比較例 5	400 n m	基板に反りが発生			

【 0 0 3 5 】 表 3 に示すように、第 1 層を 4 0 0 n m の膜厚としたものは焼成後基板に反りが生じたことがわかる。

【 0 0 3 6 】 比較例 6 ～ 8

実施例 1 と全く同様にして準備したチタニアゾルをエタノールで固形分濃度が 2 重量%となるように希釈したものを塗布溶液とした。この塗布溶液を実施例 1 のように洗浄を行なったガラス基板上にスピンコーティング法により 1 0 0 0 r p m の条件で塗布し、5 0 0 °C で焼成することを 2 回繰り返したものを比較例 6 とした。得られた被膜は膜厚 1 0 0 n m の透明なものであった。

【 0 0 3 7 】 一方、ゾルの形状が球形であるコロイダルシリカとして S T - O (日産化学工業株式会社製の商品名) を用いた他は、実施例 1 と全く同様に形成した。シリカの添加量を 2 0 重量%、5 0 重量%とし、それぞれ比較例 7、比較例 8 とした。

【 0 0 3 8 】 比較例 6 ～ 8 で得られた被膜表面の接触角、2 4 時間暗箱中に放置した後の接触角、さらに D O P を付着させた時の接触角、および 0. 5 m W / c m² の紫外線を 1 時間照射した後の接触角を表 4 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 4】

被 膜 種 類		接 触 角			
		初期	暗箱中 放置 24hr後	DOP 付着時	紫外線 0.5mW/cm ² 1時間照射後
比較例 6	チタニア膜	5 °	23 °	35 °	7 °
比較例 7	ST-O添加量 20重量%	4 °	13 °	23 °	9 °
比較例 8	ST-O添加量 50重量%	3.5 °	9 °	19 °	7 °

【0040】実施例1～3で得られた被膜と比較的6～8で得られた被膜とについて綿布にクレンザーを付けて10回こすり、水洗いした後の被膜表面の状態を表5に

示す。

【0041】

【表5】

被膜種類		クレンザー拭きによる傷
実施例1～3 ST-OUP 添加量	20重量%	傷は発生するが浅い
	50重量%	直射日光でかすかに光る程度の傷が発生するのみ
	70重量%	直射日光でかすかに光る程度の傷が発生するのみ
比較例6	チタニア膜	膜が脆く白っぽい傷が発生する
比較例7	ST-O添加量 20重量%	浅いが白く太い傷が発生する
比較例8	ST-O添加量 50重量%	浅いが白く太い傷が発生する

【0042】表5に示すように、比較例6で得られたチタニア膜は、親水維持性が悪く、耐摩耗性も十分でなく、また、比較例7～8で得られた球状のコロイダルシリカを用いたものは実施例1で得られた被膜と比較して耐摩耗性が劣っていることがわかる。

【0043】

【発明の効果】本発明の親水性被膜は、親水性に優れ、かつ親水効果が長く持続される上に、耐摩耗性に優れると共に、光触媒機能により防汚染性の効果もある。また、本発明では、コロイダルシリカとして鎖状のものを添加することによって、膜表面の耐傷つき性を著しく向上させることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 菅原 聡子
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 甲斐 康朗
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 清野 俊
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.